BEITRÄGE ZUR KENNTNISS DER FLUORESCENZ.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT

VON

Dr. G. C. SCHMIDT

AUS ANKLAM (POMMERN).

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1896.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS DER FLUORESCENZ.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT

VON

Dr. G. C. SCHMIDT

AUS ANKLAM (POMMERN).

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

Die eigenthümliche Art der Lichtemission, welche man als Fluorescenz bezeichnet, hat ihren Namen der Thatsache zu verdanken, dass sie meist an gewissen Varietäten von Flussspath (Fluorcalcium), welche an sich von hellgrüner Farbe, bei Tageslicht sehr schön blauviolett schimmern, beobachtet wurde. Genauer beschrieben ist die Erscheinung zuerst von Sir David Brewster[1]) und J. Herschel[2]) worden, denen es auch gelang, nachzuweisen, dass das Fluorescenzlicht stets aus continuirlichen Banden ohne scharfe, helle und dunkle Linien ist und ferner, dass Licht, welches schon einmal Fluorescenz erregt hat, denselben Körper nicht mehr zum Leuchten zu bringen vermag. Von diesen beiden Sätzen ist nur der zweite durchweg richtig; von der ersten existirt allerdings bis jetzt nur eine Ausnahme, nämlich der Natriumdampf, welcher im Fluorescenzlicht eine helle Emissionslinie, die bekannte *D*-Linie zeigt.[3]) Die grösste Förderung hat unsere Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen durch die im Jahre 1854 erschienene bahnbrechende Arbeit von G. G. Stokes[4]) erfahren. In derselben stellte er zwei Gesetze auf, nämlich dass 1. das Fluorescenzlicht an Brechbarkeit das erregende Licht nicht übertrifft, sondern höchstens erreicht und 2., dass jeder erregende Strahl absorbirt wird.

Von diesen beiden Gesetzen hat sich das zweite stets bewährt. Man kann es als eine Folge des Princips der Erhaltung der Energie betrachten; insofern als das Fluorescenzlicht nicht aus Nichts entstanden sein kann und daher stets zu seiner Erzeugung von der Energie des errregenden Lichts

1) D. Brewster, Edinb. Trans. **2.** p. 3. 1846; Pogg. Ann. **73.** p. 531. 1848.

2) J. Herschel, Phil. Trans. p. 143 u. 147. 1845.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Sitzungsber. phys.-med. Soc. Erlangen, 12. Nov. 1895.

4) G. Stokes, Pogg. Ann. Ergänzbd. **4.** p. 177. 1854.

ein Theil verbraucht, oder mit anderen Worten, absorbirt sein muss.

Dagegen ist über das zweite Gesetz, das man heute allgemein als „Stokes'sche Regel" bezeichnet, vielfach hin- und hergestritten worden. Zuerst wurde seine Richtigkeit von v. Lommel[1]), darauf von einer Reihe anderer Beobachter, wie Lubarsch[2]) und Brauner[3]) bezweifelt, während Hagenbach[4]) in einer Reihe von Arbeiten für die unbedingte Gültigkeit desselben eintrat.

Eine Entscheidung in diesem Streitpunkt brachte Stenger.[5]) Durch Versuche, welche unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurden, ferner durch gemeinsam mit Hagenbach angestellte Experimente konnte auf das Sicherste nachgewiesen werden, dass nicht alle Körper der Stokes'schen Regel gehorchen, sodass also hier Lommel's Anschauung sich als die richtige bewies.

Im Lauf der Jahre sind noch eine grosse Anzahl von Arbeiten über Fluorescenz erschienen; dadurch haben unsere Kenntnisse über hierhingehörige Erscheinungen sehr zugenommen. Leider haben sich bis jetzt nur wenig weitere Gesetzmässigkeiten aus dem experimentellen Material ableiten lassen. Um eine Uebersicht über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens auf diesem Gebiet zu geben, sollen einige derselben kurz besprochen werden, trotzdem sie nur qualitative Resultate enthalten und nur eine engbegrenzte Gültigkeit beanspruchen.

Wie schon erwähnt, muss jeder Fluorescenz nothwendig eine Absorption vorangehen. In vielen Fällen hat sich bei *fluorescirenden* Körpern auch das Umgekehrte ergeben, nämlich, dass jedem Absorptionsstreifen und -Maximum auch ein Fluorescenzstreifen bez. Maximum entspricht. Die Ausnahmen

---

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 26. 1871; Pogg. Ann. **159.** p. 514. 1876; Wied. Ann. **3.** p. 113. 1878; Wied. Ann. **8.** p. 244. 1879; Wied. Ann. **10.** p. 640. 1880.

2) Lubarsch, Pogg. Ann. **153.** p. 420. 1874; Wied. Ann. **6.** p. 248. 1879; Wied. Ann. **9.** p. 665. 1880; Wied. Ann. **11.** p. 46. 1880.

3) Brauner, Wien. Anz. p. 178. 1877.

4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 252, 379 u. 396. 1872.

5) Stenger, Wied. Ann. **28.** p. 202. 1886.

von dieser Regel lassen sich theilweise darauf zurückführen, dass der fluorescirende Körper aus einem Gemisch fluorescirender und nicht fluorescirender Körper besteht. In manchen Fällen trifft das letztere aber sicherlich nicht zu, z. B. beim Urannitrat[1]).

Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf das Fluorescenzspectrum und auf die Fluorescenzintensität waltet eine grosse Mannigfaltigkeit; bisweilen ist ein solcher vorhanden, namentlich dann, wenn das Lösungsmittel chemisch in das Molecül eingreift, wie bei der Ionisation (Chininsalzen)[2]), bisweilen auch nicht.[3]) Häufiger tritt hingegen ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Maxima im Fluorescenzspectrum hervor. Besonders in den Fällen, wo chemische Einflüsse ausgeschlossen sind, zeigt sich meist der Regel von A. Kundt[4]) entsprechend, dass das Helligkeitsmaximum im Fluorescenzlicht um so weiter nach dem Roth sich verschiebt, je grösser Brechungs- und Dispersionsvermögen, bez. Dielectricitätsconstante des Lösungsmittels ist. Die Ausnahmen von dieser Regel, von denen man eine ganze Anzahl kennt, hat Stenger[5]) darauf zurückgeführt, dass die Moleculargrösse in dem einen Lösungsmittel eine andere ist, wie in dem zweiten. Von anderer Seite[6]) sind Hydrat-, Alkoholatbildungen in den Lösungen angenommen. Versuche, beide Hypothesen zu verificiren, liegen noch nicht vor.

In Bezug auf den Einfluss des Aggregatzustandes auf die Fluorescenz herrscht, soweit man das bis jetzt übersehen kann, eine ziemliche Regellosigkeit. Einige Körper fluoresciren im festen Zustande stark, gelöst dagegen gar nicht (Bariumplatincyanür). Andere fluoresciren kräftig im festen Zustande, gelöst nur im geringen Grade (Urannitrat); wieder andere fluoresciren gelöst und fest stark (Anthracen). Die grosse Mehrzahl der fluorescenzfähigen Körper zeigen diese Eigenschaft nur im gelösten Zustande, und zwar ist besonders der Zustand der „festen

1) Ed. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 252, 379 u. 396. 1872.
2) E. Buckhingham, Ztschr. f. physik. Chem. **14.** p. 129. 1894.
3) O. Knoblauch, Wied. Ann. **54.** p. 193. 1895.
4) A. Kundt, Wied. Ann. **4.** p. 34. 1877.
5) Stenger, Wied. Ann. **33.** p. 577. 1888.
6) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 193. 1889.

Lösung“ im Sinne van't Hoff's[1]) geeignet, eine Fluorescenz hervorzurufen.[2]) Es scheint also, als ob die Nachbarmolecüle, namentlich, wenn sie gleichartig sind, die Bewegungen der Molecüle, welche zur Lichtemission Veranlassung geben, besonders stark stören. Zu einer Erklärung, weswegen dieser Einfluss bei dem einen Körper in sehr hohem Maasse zur Geltung kommt, bei dem andern dagegen kaum, besitzen wir augenblicklich noch kaum Anhaltspunkte.

Sind, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, die allgemein gültigen Resultate aus den experimentellen Arbeiten höchst unbefriedigend, in noch höherem Maasse gilt dies von den theoretischen Erklärungsversuchen. In der That sind auch die Schwierigkeiten nicht klein, wenn man den eigentlichen Mechanismus der Fluorescenzerscheinungen ins Einzelne aufzuklären versucht, besonders da wir über den genauen Vorgang der Lichtabsorption noch wenig wissen. In groben Umrissen dürften heute die folgenden Anschauungen, die auch in den meisten ausführlichen Lehrbüchern der Physik[3]) geschildert werden, allgemein angenommen sein: Das einfallende Licht gibt einen Theil seiner Energie ab, um die Molecüle des fluorescenzfähigen Körpers in Schwingungen zu versetzen; die letzteren veranlassen wieder rückwärts neue Vibrationen im Aether, die als Fluorescenzlicht zur Erscheinung kommen.

In sehr vielen Fällen reicht jedoch diese Erklärung nicht aus. Viele Erscheinungen, wie das lange Nachleuchten, die Thatsache, dass die Leuchtenergie lange Zeit latent sein kann etc., beruhen wahrscheinlich auf der chemischen Wirkung des Lichtes; die Beleuchtung ruft moleculare Umlagerungen hervor, deren Rückbildung mit Lichterzeugung verbunden ist. E. Wiedemann[4]) hat zuerst hierauf hingewiesen und diesen Theil der Fluorescenz systematisch bearbeitet; später sind Pictet und Altschul[5]) auf Grund von Versuchen bei sehr niederen Temperaturen zu ähnlichen Anschauungen gekommen.

---

1) van't Hoff, Ztschr. f. physik. Chem. **5.** p. 322. 1890.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604. 1895.

3) Vgl. z. B. Winkelmann's Handb. der Physik, Abhandlung von Stenger über Fluorescenz. **2.** 1. Abth. p. 469. Breslau, E. Trewend. 1894.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 193. 1889.

5) R. Pictet u. A. Altschul, Compt. rend. **119.** p. 527. 1894.

In den Fällen, wo ein und derselbe Körper in den verschiedensten Lösungsmitteln fluorescirt, zumal dort, wo er im festen Zustand dieselbe Lichtemission zeigt wie ein gelöster, in allen diesen Fällen ist die Fluorescenz im wesentlichen ein Vorgang, der sich innerhalb des Molecüls abspielt und nicht durch die specielle Art des Aufbaues des Körpers aus Molecülen bedingt ist. Bei einigen Körpern, wie den Platincyandoppelsalzen[1]), die nur im krystallisirten Zustand fluoresciren, und deren Fluorescenzlicht noch dazu polarisirt ist, wird man zu dem Schluss gedrängt, dass hier wesentlich der Aufbau der Krystalle aus ihren Molecülen die Veranlassung zur Fluorescenz gibt. Bei den meisten Körpern dagegen, die nur im gelösten Zustand fluoresciren, wird man wohl in manchen Fällen sich der Hypothese Stenger's anschliessen können, dass ihre Molecüle im festen Zustand aus einer Anzahl von chemisch einfachen Molecülen bestehen, die sich gegenseitig so beeinflussen, dass die absorbirte Lichtenergie nicht zur Emission verwandt werden kann, sondern nur zur Temperaturerhöhung.

Es ist natürlich, dass es nicht möglich ist, die Fluorescenzerscheinungen mathematisch-theoretisch zu begründen, bevor nicht die Einzelthatsachen gesichtet und namentlich bevor auf experimentellem Wege einige Vorfragen erledigt sind. Die erste dieser scheint mir die zu sein, warum nicht alle absorbirenden Körper fluoresciren und warum ein und derselbe Körper in dem einen Lösungsmittel helle Lichtemission zeigt, in dem andern dagegen nur schwache oder gar keine.

Allerdings findet sich schon eine Erklärung für diese Thatsachen in der Theorie von E. v. Lommel.[2]) Es musste sich also an die beiden obigen Fragen noch eine experimentelle Prüfung der Lommel'schen Theorie anschliessen. Dieselbe findet sich im dritten Theil dieser Arbeit.

---

1) Hagenbach, Pogg. Jubelbd. p. 303. 1874; E. v. Lommel, Wied. Ann. **8.** p. 634. 1879; Stokes, Pogg. Ann. **96.** p. 542. 1855; J. Grailich, Krystallographisch-optische Unters. 1858. p. 102 u. ff.

2) E. v. Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251. 1878.

A. Versuche zum Nachweis, dass die Fluorescenz eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist.

Schon aus älteren Versuchen geht hervor, dass zahlreiche Substanzen, die in den meisten Lösungsmitteln nicht fluoresciren, dies in dem einen oder andern thun, ebenso dass zahlreiche Salze im festen Zustand leuchten, bei denen dies im flüssigen oder gelösten Zustand nicht der Fall ist. E. Wiedemann und ich[1]) haben dies verschiedene Verhalten vieler Körper mit der Dämpfung der einmal erregten Fluorescenzerscheinungen unter dem Einfluss der Nachbarmolecüle in Beziehung gebracht.

Da man nun annehmen muss, dass jeder absorbirte Strahl zunächst Schwingungen im Molecül hervorruft, so ist zu erwarten, dass jeder absorbirende Körper auch fluoresciren muss; wenn er dies nicht thut, so kann dies nur an der grossen Dämpfung liegen.

Zur Aufsuchung der Verhältnisse, bei denen die Dämpfung einen möglichst kleinen Werth besitzt, leiteten mich die folgenden Gesichtspunkte.

Nach E. Wiedemann[1]) und O. Knoblauch[2]) muss man die Dämpfung in zwei Theile zerlegen, nämlich a) in einen intramolecularen, der im allgemeinen nur von dem Bau des Molecüls abhängig ist, und b) einen intermolecularen, der durch die Wechselbeziehung entweder zwischen zwei Molecülen des fluorescirenden Körpers selbst oder durch die Wechselwirkung zwischen dem Molecül des fluorescirenden Körpers und dem Lösungsmittel hervorgerufen wird.

Bei Gasen haben wir auf den freien Wegstrecken keine störenden Nachbarmolecüle; dieselben werden daher, falls nicht innerhalb des Molecüls eine sehr starke Transformation von Leuchtenergie in andere Energiearten stattfindet, bei hinreichend starker Erregung fluoresciren. Da jedoch bei den häufigen Zusammenstössen eine Störung der Lichtemission stattfindet, so beobachten wir kein Nachleuchten.

Bei Flüssigkeiten und flüssigen Lösungen tritt aus demselben Grunde keine Phosphorescenz auf. Dazu kommt, dass

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 188. 1889.
2) O. Knoblauch, Wied. Ann. **54.** p. 193. 1895.

infolge der Wechselbeziehung zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel Störungen besonderer Art vorhanden sind, die bewirken, dass ein und dieselbe Substanz in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem anderen dagegen nicht.

Da bei „festen Lösungen" die Zusammenstösse aufgehoben sind, so ist zu erwarten, dass ein Körper, wenn er überhaupt zur Fluorescenz gebracht werden kann, er dies am ersten in fester Lösung thun wird. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich untersucht, ob die Fluorescenzfähigkeit eine ganz allgemeine ist oder nicht.

Beobachtungsmethode.

Da ich, wie schon erwähnt, meine Versuche ausschliesslich auf feste Substanzen beschränkt habe, und diese letzteren, falls sie fluoresciren, auch fast stets längere Zeit nachleuchten, so habe ich mich zum Nachweis der Luminescenz ausschliesslich des Phosphoroskops bedient. Man hat hierdurch den grossen Vortheil, dass alles störende, an der Oberfläche diffus reflectirte Licht abgeschnitten wird und dadurch das Auge viel empfindlicher wird, sodass man noch schwache Leuchterscheinungen wahrnehmen kann, die man bei den directen Methoden von Stokes, v. Lommel, Hagenbach u. A. nicht mehr beobachten würde. Die Anordnung war die folgende: Die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen wurden durch eine Linse concentrirt und in das von E. Wiedemann[1]) construirte Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Theil undurchsichtig waren, wurde das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroskops für seitliche Beobachtung verwendet.

Beobachtete Substanzen.

Ich habe mich zunächst auf eine grosse Körperklasse beschränkt, die bei ausnehmend grossem Absorptionsvermögen in keinem flüssigen Lösungsmittel eine Fluorescenz zeigt, nämlich auf die Anilinfarbstoffe. Dass solche Anilinfarbstoffe mit verschiedenen festen ungefärbten organischen Körpern

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 453. 1888.

homogene Gemische bilden, die nach meiner Meinung als feste Lösungen aufzufassen sind, hat O. Lehmann[1]) gezeigt. Ich habe dieselben zum grössten Theil nochmals hergestellt; ausser diesen habe ich noch eine Reihe weiterer Combinationen, von denen O. Lehmann angiebt, dass sie sich nicht mischen, dargestellt, in der Hoffnung, dass aus dem Fluorescenzlicht geschlossen werden könnte, dass doch eine Spur Farbstoff in Lösung gegangen sei.

In der folgenden Tabelle sind die als feste Lösungsmittel benutzten Substanzen zusammengestellt, die Tabelle enthält auch die Angabe, ob und wie die betreffenden reinen Körper fluoresciren.

Phosphorescenz der reinen Lösungsmittel.

Substanz	Phosphorescenz	Substanz	Phosphorescenz
Hippursäure	schön grün	Benzoësäure	—
Anilotinsäure	„ „	o-Nitrobenzoësäure	—
Sulfocarbamid	schwach weiss	p- „ „ „	—
Chininbisulfat	dunkelviolett	Bernsteinsäure	—
Zucker	schwach roth	Meconsäure	—
Gelatine	schwach weiss	Maleïnsäure	—
Eiweiss	—	Phtalsäure	—
Veratrinsäure	—	Wolle	—
Protocatechusäure	—	Papaverin	—

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Resultate zusammengestellt, in denselben bedeutet ein Strich, dass das Phosphorescenzlicht sehr schwach, oder überhaupt nicht wahrnehmbar war.

In Betreff der Reihenfolge bemerke ich, dass dieselbe einigermaassen den Grad der Intensität des Luminescenzlichts beurtheilen lässt, insofern diejenigen Lösungsmittel, in welchem der Farbstorff am intensivsten leuchtet, in der Liste zuerst genannt sind, während die nur schwach oder gar nicht wirkenden an das Ende gesetzt sind.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **51.** p. 47. 1894. O. Lehmann hat eine andere Theorie für die Bildung dieser gefärbten Körper gegeben, auf die ich p. 17 zurückkommen werde.

Phosphorescenz von festen Lösungen.

Modebraun.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Veratrinsäure	prachtv. purpur	Succinamid	prachtv. purpur
Protocatechusäure	„ „	Gelatine	„ „
Papaverin [1])	„ „	Chininbisulfat	„ „
Benzoësäure	„ „	Eiweiss	„ roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Bernsteinsäure	schön roth
p- „ „ „	„ „	Meconsäure [2])	„ „
Hippursäure	„ „	Maleïnsäure	rothgelb
Zucker	„ „	Wolle	schwach roth
Phtalsäure	„ „	Sulfocarbamid	schwach rothbr.

Rosanilin (Fuchsin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtv. roth	Anilotinsäure	schwach gelb
Zucker	„ „	Sulfocarbamid [3])	schwach roth
Eiweiss	„ „	Meconsäure	„ „
Phtalsäure	intensiv gelb	Wolle	„ „
Chininbisulfat	gelbroth	o-Nitrobenzoësäure	—
Hippursäure	violett u. roth	p- „ „ „	—
Benzoësäure	gelbroth	Bernsteinsäure	färben s. nicht
Papaverin	gelbroth	Veratrinsäure	färben s. nicht

Triäthylrosanilin (Hoffmann's Violett).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Anilotinsäure	prachtvoll roth
Benzoësäure	„ „	Meconsäure	„ „
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Gelatine	„ „
p- „ „ „	„ „	Zucker	„ „
Hippursäure	„ „	Eiweis	„ „
Papaverin	„ „	Sulfocarbamid [4])	schön roth
Bernsteinsäure [5])	„ „	Chininbisulfat [5])	„ „

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

2) Beim Zusammenkrystallisiren von Modebraun mit Meconsäure in Wasser bilden sich braune Krystalle, welche nach O. Lehmann aus einer Verbindung beider bestehen.

3) An einzelnen Stellen war das Präparat nicht gefärbt, dort zeigte es die Fluorescenzfarbe der reinen Hippursäure, nämlich grün.

4) Ein zweites Präparat leuchtete schön grün.

5) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

Trimethylrosanilin (Methylviolett).

Lösungsmittel	Phosohorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtv. purpur	Meconsäure	prachtv. purpur
Benzoësäure	„ „	Gelatine	„ „
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Eiweiss	„ „
p- „ „ „	„ „	Zucker	„ „
Hippursäure	„ „	Sulfocarbamid	purpur
Papaverin [1])	„ „	Chininbisulfat [1])	„
Bernsteinsäure [1])	„ „		

Gentianaviolett.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Hippursäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	roth
Chininbisulfat	„ „	Benzoësäure	schwach roth
Anilotinsäure	„ „	Meconsäure	—
Gelatine	„ „	Papaverin	—
Zucker	„ „	o-Nitrobenzoësäure	—
		p- „ „ „	—

Naphtalinroth (Magdalaroth).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvollrosa	Hippursäure	roth
Chininbisulfat	prachtvoll rothviolett	Sulfocarbamid	—
Bernsteinsäure	schön roth	Veratrinsäure	färbt sich nicht
Meconsäure	gelblich rosa	Papaverin	„ „ „
Benzoësäure	roth		
o-Nitrobenzoësäure	„		
p- „ „ „	„		

Gentianablau.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	schön blau
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Meconsäure	roth
p- „ „ „	„ „	Hippursäure	„
Papaverin	„ „	Bernsteinsäure	„
Gelatine	„ „	Chininbisulfat	färbt sich nicht
Zucker	„ „		

1) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

Tetramethyldiphenaziniumchlorid (Methylenblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Eiweiss	roth
Benzoësäure	„ „	Meconsäure	„
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Hippursäure	„
p- „ „ „	„ „	Eiweiss	„
Papaverin [1])	schön roth	Wolle	„
Zucker	„ „	Bernsteinsäure	färbt sich nicht
Gelatine	röthlich gelb	Veratrinsäure	„ „ „

Natriumsalz der Monosulfosäure des Rosanilinblaus (Alkaliblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Bernsteinsäure	prachtvoll blau	Phtalsäure	—
Hippursäure	„ „	Benzoësäure	—
Chininbisulfat	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Zucker	„ „	p- „ „ „	—
Gelatine	„ „	Meconsäure	—
Sulfocarbamid	„ „	Anilotinsäure	—
Eiweiss	grün blau	Wolle	—

Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtv. purpur	Benzoësäure	—
Eiweiss	„ „	o-Nitrobenzoësäure	—
Phtalsäure	roth	p- „ „ „	—
Maleïnsäure	„	Sulfocarbamid	—
Bernsteinsäure	färbt sich nicht	Meconsäure	—
Anilotinsäure	—	Papaverin	—
Hippursäure	—		—

Asymmetrisches Diamidophenylacridin (Chrysanilin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtv. gelbgr.	Meconsäure	prachtv. gelbgrün
Zucker	„ „	Gelatine	„ „
Benzoësäure	„ „	Hippursäure	gelbgrün
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Veratrinsäure	„
p- „ „ „	„ „	Eiweiss	—

Auramin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtvoll grün	Hippursäure	grün
Zucker	„ „	Meconsäure	„
Benzoësäure	„ „	Phtalsäure	„
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Bernsteinsäure	—
p- „ „ „	„ „	Wolle	—

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

Saffranin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	schön roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Phtalsäure	„
Papaverin	„ „	Hippursäure	„
Gelatine	schön rothgelb	Wolle	„
Zucker	schön roth	Sulfocarbamid	—
Chininbisulfat	rothgelb	p-Nitrobenzoësäure	—
Phtalsäure	roth		

Dichlortetrajodfluoresceïn (Rose bengale).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtvoll roth	Benzoësäure	—
Phtalsäure	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Papaverin	„ „	p- „ „ „	—
Gelatine	schön rothgelb	Bernsteinsäure	—
Hippursäure	röthlich	Sulfocarbamid	—
Wolle	roth		—

Meldola's Blau (Echtblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Hippursäure	„
p- „ „ „	„ „	Phtalsäure	„
Gelatine	roth	Bernsteinsäure	—
Zucker	„	Wolle	—
Eiweiss	rothblau		

Aethylorange.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Papaverin	schön roth	p-Nitrobenzoësäure	—
Hippursäure	roth	Chininbisulfat	—
Sulfocarbamid	schwach roth	Meconsäure	—
Wolle	„ „	Bernsteinsäure	—
Benzoësäure	—	Zucker	—
o-Nitrobenzoësäure	—		

Natriumsalz der Disulfosäure des Rosanilinblaus, Marineblau.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininsulfat	prachtvoll roth	Sulfocarbamid	schwach roth
Meconsäure	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Zucker	„ „	p „ „ „	—
Gelatine	bläulich	Bernsteinsäure	—
Benzoësäure	roth	Wolle	—
Hippursäure	„		

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolchlorid (Malachitgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Hippursäure	prachtvoll grüngelb[1]	Sulfocarbamid	—
Anilotinsäure	„ „	Chininbisulfat	färbt sich nicht
Eiweiss	„ „	Papaverin	—
Benzoësäure	grün	Meconsäure	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Wolle	—
p- „ „ „	„	Veratrinsäure	färbt sich nicht
Bernsteinsäure	färbt sich nicht	Papaverin	„ „ „
Maleinsäure	—		

Dijodmethylat des Trimethylrosanilins (Jodgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	grün	Anilotinsäure	grün
Benzoësäure	gelb	Chininbisulfat	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Sulfocarbamid	—
p- „ „ „	„	Meconsäure	—
Papaverin	„	Wolle	—
Hippursäure	„	Zucker	—

Triamidoazobenzol (Vesuvin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	gelbgrün	Papaverin	—
Benzoësäure	„	Sulfocarbamid	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Hippursäure	—
p- „ „ „	„	Anilotinsäure	—
Meconsäure	sehr schwach gelbgrün	Bernsteinsäure	—
Chininbisulfat	gelb	Wolle	—

Picrinsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	grün	Bernsteinsäure	—
o-Nitrobenzoësäure	röthlich gelb	Sulfocarbamid	—
Anilotinsäure	grüngelb	Benzoësäure	—
Hippursäure	—	p-Nitrobenzoësäure	—
Meconsäure	—	Chininbisulfat	—
Papaverin	—	Wolle	—
Gelatine	—		

1) Da Hippursäure und Anilotinsäure schon ohne Zusatz von Malachitgrün fluoresciren, so hat der Farbstoff in diesem Falle nur eine Erhöhung der Intensität der Fluorescenz bewirkt. Das Malachitgrün absorbirt das Roth, es wird daher wahrscheinlich das Maximum der Fluorescenz im Infraroth liegen.

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll rothgelb	Meconsäure	schön gelb
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Phtalsäure	„ „
p- „ „ „	„ „	Hippursäure	„ „
Gelatine	schön gelb	Wolle	—
Zucker	„ „		

Picraminsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll gelb	o-Nitrobenzoësäure	—
Gelatine	—	p- „ „ „	—
Wolle	—	Hippursäure	—
Benzoësäure	—		

Congoroth.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Sulfocarbamid	Bei schneller Umdrehung der Phosphoroskopscheibe prachtvoll roth, bei langsamer schön grün	Bernsteinsäure	—
		Benzoësäure	—
		o-Nitrobenzoësäure	—
		p- „ „ „	—
		Wolle	—
		Gelatine	—
Eiweiss	prachtvoll roth		
Zucker	roth		
Hippursäure	„		
Sulfocarbamid	„		

Die folgende Tabelle enthält noch die Wellenlängen des Phosphorescenzlichtes einiger der am schönsten leuchtenden Körper. Dieselben sind mit einem gewöhnlichen Spectralapparat gemessen, der vor dem Phosphoroskop aufgestellt war.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Columne die Präparate angegeben, in der zweiten die Grenzen des Phosphorescenzlichtes, in der dritten die auftretenden Farben, von denen die intensivste stets unterstrichen ist.

Messungen über die Beziehung zwischen Fluorescenz-, Phosphorescenzlicht und Absorption sollen im Sommer nachgeholt werden.

	λ	
Fuchsin in Gelatine	665—555	roth, *gelb*, grün
Rose bengale in Gelatine	670—540	roth, *gelb*, grün
Chrysanilin in Gelatine	690—480	roth, *gelb*, *grün*, blau
Methylviolett in Gelatine	680—590	*roth*, gelb
Hoffmann's Violett in Gelatine	680—590	*roth*, gelb
Modebraun in Phtalsäure	710—580	*roth*, gelb
Fuchsin in Phtalsäure	610—485	roth, *gelb*, *grün*
Magdalaroth in Phtalsäure	665—429	*roth*, *gelb*, grün, blau, violett
Gentianablau in Phtalsäure	580—410	grün, *blau*, violett
Fuchsin in Sulfocarbamid	570—480	*grün*, blau
Malachitgrün in Hippursäure	580—475	*grün*, blau
Auramin in Zucker	590—490	*grün*, wenig gelb und blau.

Eine grosse Anzahl der in den Tabellen erwähnten Körper, leuchten so stark, dass man leicht auch ohne besondere Anordnungen ihr Fluorescenzlicht beobachten kann, dies gilt besonders von den in Zucker, Gelatine u. a. gebetteten violetten und zum Theil auch rothen Farbstoffen, und Modebraun.

Wie in einzelnen Anmerkungen zur Tabelle angegeben, fluoresciren eine Reihe von Substanzen, von denen O. Lehmann angibt, dass sie durch die betreffenden Farbstoffe nicht gefärbt werden. Beispielsweise fluorescirten Methylviolett und Hofmann's Violett in Bernsteinsäure prachtvoll purpurn, Hofmann's Violett und Methylviolett in schwefelsaurem Chinin schön gelbroth, Modebraun, Methylviolett und Alkaliblau in Papaverin prachtvoll purpurn. Es kann dies entweder daher rühren, dass meine Farbstoffe eine andere Zusammensetzung gehabt haben, als die O. Lehmann's, oder dass nur Spuren Farbstoff in die Krystalle eingedrungen sind, Spuren, welche nicht genügten, das Lösungsmittel zu färben, wohl aber es zum Leuchten zu erregen. Dass in der That Spuren zur Erregung der Fluorescenz genügen, zeigen ja Lösungen von Fluoresceïn und Eosin, die schön luminesciren, selbst dann, wenn die Färbung kaum merkbar ist.

Resultate.

Ich habe oben die gefärbten Substanzen als feste Lösungen aufgefasst. O. Lehmann[1]) hat sich von dem Vorgang

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **13.** p. 510. 1881. Ztschr. f. Kryst. **8.** p. 439. 1883, sowie Molecularphysik **1.** p. 393 u. ff. Wied. Ann. **51.** p. 62—63. 1894.

der Einlagerung des Farbstoffs in die zweite Substanz eine andere Vorstellung gebildet, die ich hier kurz erwähnen möchte, da sie mir nicht ganz den Thatsachen zu entsprechen scheint. Um dieselbe zu erläutern, knüpfe ich an ein bestimmtes Beispiel an, welches auch seinen Betrachtungen zu Grunde liegt: „Ist die krystallisirende Substanz Meconsäure, der zugesetzte Farbstoff Saffranin, so besitzt die gemischte Lösung (als Lösung von Saffranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Meconsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Meconsäurekrystallen, solange aber die Lösung, als Saffraninlösung betrachtet in Bezug auf die Krystalle noch untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter steigender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich mit einer, bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgibt.“

Wäre diese Ansicht richtig, so müssten wohl die Krystalle an verschiedenen Stellen verschieden leuchten. Hippursäure mit Modebraun müsste an den Stellen, wo kein Farbstoff enthalten wäre, grün fluoresciren, an anderen Stellen purpurn, dort wiederum, wo die Farbstoffmolecüle dicht beieinander lagen, überhaupt nicht, da Modebraun, wie alle die andern oben benutzten Anilinfarbstoffe, nicht fluorescirt. Die von mir hergestellten Präparate waren jedoch durchweg homogen und zeigten durchweg ein und dasselbe Fluorescenzlicht. Nur in den Fällen, wo ein Ueberschuss von Farbstoffen vorhanden war, schied sich derselbe beim vollständigen Eintrocknen neben den gefärbten Krystallen des Lösungsmittels aus. Die Fluorescenzfähigkeit der Farbstoffe bleibt im allgemeinen nur erhalten, solange dieselben gelöst sind; auf Wolle, Papier, Seide, wo wir es mit Absorptionsvorgängen zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet. Aus demselben Grunde

scheint mir die Ansicht von Ambronn und Le Blanc[1]), nach der isomorphe Mischungen ziemlich grobe Gemenge der Bestandtheile seien, nicht stichhaltig zu sein. Wir müssten sonst an den verschiedenen Stellen der Substanzen ganz verschiedenes Fluorescenzlicht beobachten.

Sind die von mir dargestellten Präparate feste Lösungen, so erhebt sich die Frage, wie weit werden die Farbstoffe unverändert von dem Lösungsmittel aufgenommen oder mit anderen Worten werden die ersteren durch die letzteren chemisch verändert? Da die meisten Farbstoffe Salze sind, so findet wohl stets eine theilweise chemische Umlagerung statt. Betten wir beispielsweise ein salzsaures Salz in Benzoësäure, so wird ersteres wahrscheinlich zum grössten Theil in das benzoësaure Salz umgewandelt und erst letzteres wird von der überschüssigen Benzoësäure gelöst. Auf die Resultate ist dies jedoch ohne Einfluss, da es gleichgültig ist, ob wir das Lösungsmittel durch das salzsaure oder benzoësaure Salz des Farbstoffs färben.

Aus den Tabellen lassen sich eine Reihe von Regelmässigkeiten entnehmen, die im Folgenden kurz zusammengestellt werden sollen.

1. Zahlreiche organische Körper fluoresciren in fester Lösung. Da Mangansulfat in Calciumsulfat, in Zinksulfat[2]) etc., ferner Wismuthsulfid und Kupfersulfid[3]) in Schwefelcalcium, Schwefelstrontium etc., ferner Natrium-, Joddampf[4]) und eine Anzahl anderer Körper sehr schön fluoresciren, so lässt sich wohl allgemein der Satz aufstellen: *Alle Körper vermögen zu fluoresciren*, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet.

2. Für die Farbe des Fluorescenzlichtes des gelösten Körpers ist es meistens gleichgültig, ob das Lösungsmittel fluorescirt oder nicht. Modebraun leuchtet z. B. in Hippursäure, die grün fluorescirt, prachtvoll purpur, und zeigt die-

1) Ambronn u. Le Blanc, Ber. königl. sächs. Ges. Wiss. p. 174 bis 184. 1894. vgl. auch F. W. Küster, Ztschr. f. physik. Chemie **16.** p. 525—528. 1895.

2) E. Wiedemann u. E. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604. **56.** p. 18. **56.** p. 203. 1895.

3) Lenard u. Klatt, Wied. Ann. **38.** p. 90. 1889.

4) E. v. Lommel, Wied. Ann. **19.** p. 356. 1883.

selbe und eine ebenso intensive Farbe in Papaverin, Protocatechusäure etc., trotzdem die letzteren nicht luminesciren

3. Die Farbe des Fluorescenzlichtes ist bei vielen Körpern fast unabhängig vom Lösungsmittel, Modebraun fluorescirt z. B. in allen Lösungsmitteln prachtvoll purpur oder rothgelb.

4. In einigen Fällen ist die Farbe dagegen in hohem Maasse abhängig vom Lösungsmittel und können bei derselben Substanz alle Farben auftreten; Alkaliblau in Bernsteinsäure und Hippursäure fluoresciren schön blau; in Eiweiss grünblau, in Chininbisulfat, Zucker, Gelatine roth. Echtblau fluorescirt in den meisten Lösungsmitteln roth, in Eiweiss dagegen blau etc. Chemische Einflüsse spielen hierbei in vielen Fällen eine Rolle; doch findet sich dieser wunderbare Farbenumschlag auch bei indifferenten Lösungsmitteln, z. B. bei Echtblau in Gelatine — rothes Phosphorescenzlicht —, bei Echtblau in Eiweiss dagegen blaues Phosphorescenzlicht.

5. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes ist gewöhnlich ein mehr oder minder breites continuirliches Band. Chrysanilin in Gelatine und Phtalsäure in Magdalaroth zeigen das ganze Spectrum, roth, gelb, grün, blau und violett.

6. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist manchmal je nach der Zeit, welche seit der Erregung verflossen ist, verschieden. Congoroth in Sulfocarbamid phosphorescirt z. B. bei schneller Umdrehung der Phosphoroskopscheibe prachtvoll roth, bei langsamer schön grün. Ebenso luminescirt Hoffmann's Violett bei langsamer Drehung grün, bei schneller Drehung prachtvoll roth.

7. Die Intensität des Phosphorescenzlichtes ist in nicht sehr hohem Maasse von der Concentration abhängig. Dieses Resultat stimmt mit dem von E. Wiedemann und mir[1]) gefundenen Verhalten des Mangansulfats in Calciumsulfat überein.

8. Die Farbstoffe fluoresciren im allgemeinen nur so lange, als dieselben *gelöst* sind. Auf Wolle, Papier, Seide etc., wo wir es mit *Adsorptionsvermögen*[2]) zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604 u. **56.** p. 201. 1895.

2) G. C. Schmidt, Ztschr. f. physik. Chemie **15.** p. 56. 1894.

B. **Versuche zur Entscheidung der Frage, warum ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht.**

Aus meinen Versuchen habe ich den Schluss gezogen, dass ein jeder Körper zu fluoresciren vermag, falls er in das geeignete Lösungsmittel eingebettet wird. Es fragt sich nun, welches Lösungsmittel ist in dem einzelnen Fall das geeignete, oder mit anderen Worten, besteht irgend eine leicht erkennbare Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper, infolge deren in dem einen Fall Fluorescenz auftritt, in dem anderen dagegen nicht?

Die nächstliegende Vermuthung dürfte wohl die sein, dass das Lösungsmittel gerade die Strahlen absorbirt, welche die gelösten Körper zur Fluorescenz erregen. Dass dies jedoch nicht richtig ist, geht unzweifelhaft aus den obigen Versuchen hervor; denn die oben verwandten Lösungsmittel sind alle farblos, während die Strahlen, welche die Fluorescenz erregen, durchweg im sichtbaren Theil des Spectrums liegen.

Eine zweite Vermuthung wäre die, dass lockere Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz entstehen, welche nicht in allen Fällen zu fluoresciren vermögen. Wenn diese Annahme richtig ist, so müsste die Absorption eine verschiedene sein, einmal, wenn man das fluorescirende Präparat untersucht und dann nach Zusatz eines anderen Körpers, der die Fluorescenz vernichtet. Ich bin dieser Frage auf folgende Weise näher getreten. Chininbisulfat in Wasser gelöst, zeigt bekanntlich ein prachtvolles, blaues Fluorescenzlicht, das durch Zusatz geringer Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodionen, gleichgültig woher dieselben stammen, sei es aus KCl, KBr, KJ oder den entsprechenden Quecksilber-, Kupferverbindungen etc., vernichtet wird.

Fände nun eine Bildung von Polymolecülen statt, oder lagerte sich das Chlor, Brom, bez. Jod direct an das Chininsalz an, so müsste dadurch unzweifelhaft die Absorption geändert werden. Zahlreiche Photographien im Ultraviolett von Chininsalzlösungen, ohne und mit Zusatz von Chlornatrium zeigten, dass in beiden Fällen die Absorption völlig identisch war, dass daher die obigen Annahmen nicht richtig sind.

Dieser Schluss steht in völligem Einklang mit den Versuchen von E. Buckhingham.[1])

Ich kann also keine Erklärung für diese eigenthümliche Wirkung der Halogenionen und weiter für die Frage, weswegen ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht, geben. Neue Versuche müssen hierüber erst eine Entscheidung bringen.

Eine Erklärung lässt sich allerdings aus der Theorie der Fluorescenz von E. v. Lommel entnehmen; derselbe nimmt an, dass in dem einen Fall die Dämpfung solche grossen Werthe annimmt, dass das Fluorescenzlicht im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht mehr sichtbar ist, während bei einer kleineren Dämpfungsconstante das Luminescenzlicht im sichtbaren Theil des Spectrums liegt. Ich habe diese Annahme geprüft; zugleich hat sich daran eine experimentelle Prüfung der Grundlagen der v. Lommel'schen Theorie angeschlossen, die im Nachfolgenden geschildert werden soll.

C. Prüfung der v. Lommel'schen Theorie der Fluorescenz.

Zur Erklärung der Fluorescenz macht Hr. E. v. Lommel[2]) zwei Annahmen, nämlich erstens, dass die intramolecularen Schwingungen der Körpertheilchen eine Dämpfung erleiden, welche ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Für die gedämpfte Schwingung ergiebt sich die Formel e^{-kt} (sin rt).

Hierin ist k bestimmt durch die Gleichung

$$k = \sqrt{p^2 - r^2},$$

wo $r/2\pi = T$, gleich der Schwingungszahl der unter Widerstand schwingenden Molecüle und $p/2\pi$ gleich der Schwingungszahl ist, mit welcher das Körpertheilchen schwingen würde, wenn es jenem Widerstand nicht unterworfen wäre. Nach der zweiten Annahme, E. v. Lommels, ist die Kraft, welche das durch einfallendes Licht zu Schwingungen erregte Molecül in die Gleichgewichtslage zurückführt, nicht bloss von der ersten, sondern auch von der zweiten Potenz der Elongation

1) E. Buckhingham, Ztschr. f. physik. Chem. **14.** p. 129. 1894.
2) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **159.** p. 520. 1876; Wied. Ann. **3.** p. 113. 1878.

abhängig.[1]) Entspricht dieselbe den Verhältnissen, so muss eine Verschiebung nach der Seite der negativen Elongation eine andere elastische Kraft entwickeln, als eine Verschiebung nach der Seite der positiven.

Aus diesen beiden Hypothesen folgert E. v. Lommel eine Reihe von Gesetzen, die ihre vollständige Analogie in der Akustik finden, und von denen wir hier diejenigen, die einer experimentellen Prüfung unterzogen werden sollen, mittheilen.

Ist zunächst die Dämpfung $k = 0$, ein idealer Grenzfall, der nach E. v. Lommel nur bei vollkommenen Gasen[2]) vorkommen kann, so lässt sich zunächst der von E. v. Lommel erweiterte Kirchhoff'sche Satz ableiten: Eine Wellenbewegung wird von einem Körper absorbirt, wenn ihre Periode derjenigen gleich ist, in welcher die Körperatome selbst zu schwingen vermögen, und wenn ihre Schwingungszahl halb oder doppelt so gross ist als die, welche der Grundfarbe (entsprechend dem Grundton), eigenthümlich ist, indem sie eben diese Grundfarbe verstärkt. E. v. Lommel bezeichnet dies als die Absorption durch die nächst tiefere und nächst höhere Octave.

Findet dagegen durch irgend eine Ursache eine Dämpfung statt, ist also $k > 0$, so gelten folgende Sätze: Das Maximum der molecularen Absorption findet zwar ebenfalls statt, wenn die Schwingungszahl der einfallenden Welle gleich derjenigen ist, die dem Körperatom eigen wäre, falls dasselbe ohne Widerstand zu schwingen vermöchte, aber die Dämpfung bewirkt, dass die Schwingungszahl der Eigenfarbe (entsprechend dem Eigenton) kleiner ist als diejenige der stärkstabsorbirten Welle, und ferner, dass die Hauptschwingungszahl des Fluorescenzlichtes stets kleiner ist als diejenige der am stärksten erregenden Strahlen. Sowohl dem absorbirten Licht als auch dem Fluorescenzlicht ist jedoch ein Theil des Spectrums gemeinsam; es ist dies das „kritische Gebiet". Ein absor-

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 45. 1871; Wied. Ann. **3.** p. 252. 1876.

2) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 741. 1895; vgl. dagegen Jaumann, Wied. Ann. **53.** p. 832 .1894 u. **54.** p. 178. 1895; Galitzine, Wied. Ann. **56.** p. 78. 1895.

birter Strahl dieses kritischen Gebiets erregt den Körper zum Leuchten und zwar auch in Strahlen, die mehr nach dem violetten Ende des Spectrums gelegen sind, als die absorbirten. Eine Substanz, die ein solches Verhalten zeigt, gehorcht daher nicht der Stokes'schen Regel.

Dass das Fluorescenzlicht nicht homogen, sondern zusammengesetzt ist, auch wenn es durch homogenes Licht hervorgerufen worden ist, folgt aus den Gleichungen von E. v. Lommel durch Zerlegung der gedämpften Schwingung in ein unendliches Continuum von Sinusschwingungen. Diese letztere Annahme ist in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten weiter verfolgt worden.

Aber ausser der einen Welle sollte nach der Theorie noch eine jede absorbirt werden, deren Schwingungszahl doppelt oder halb so gross ist, als diejenige der *wirklichen*[1]) Grundschwingung des Körperatoms (indirecte Absorption durch die nächst tiefere Octave). Diese Consequenzen werden im experimentellen Theile eingehend geprüft werden.

Um die Thatsache zu erklären, dass die Mehrzahl der fluorescirenden Substanzen kein „kritisches Gebiet" besitzen, vielmehr durchweg der Stokes'schen Regel gehorchen, macht E. v. Lommel die Annahme, dass die brechbaren Strahlen theils direct, theils indirect, d. h. durch die nächst tiefere Octave absorbirt werden, und nebst ihren eigenen noch eine Gruppe infrarother Schwingungen erregen. Die Substanz fluorescirt in der Mischfarbe aus den Differenztönen, welche jene brechbaren, schwach leuchtenden oder dunklen mit diesen wenig brechbaren, dunklen Strahlen erzeugen.

Nach den obigen Auseinandersetzungen hat man also zwei Arten von Fluorescenz zu unterscheiden. Die erste Art kann man, den analogen Verhältnissen in der Akustik entsprechend, als „Fluorescenz durch Resonanz", die zweite Art als „Fluorescenz durch Differenzschwingungen (oder Combinationsschwingungen)" bezeichnen.

Von den beiden Annahmen E. v. Lommel's ist die eine, dass eine Dämpfung stattfindet, die allgemeinere und von der

1) Im Gegensatze zu dem *idealen* Grundton, den das Atom geben würde, wenn es ohne Widerstand schwingen könnte.

speciellen Form der Schwingung unabhängig. Die andere ist dagegen die speciellere, sie setzt einen ganz bestimmten einseitigen Einfluss des Molecüls auf die Schwingung voraus.

Im Folgenden soll nun geprüft werden: 1. ob sich bei fluorescirenden Körpern Absorptionsstreifen und 2. Fluorescenzspectren an den Stellen nachweisen lassen, an denen sie nach der v. Lommel'schen Theorie auftreten müssten; 3. ob die nach der v. Lommel'schen Theorie berechnete Dämpfung mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Apparate und Methoden.

I. *Absorption im Ultraviolett.* Zur Ermittelung der Absorption im Ultraviolett diente folgendes Verfahren: Das Bild von zwischen zwei Spitzen aus Cadmium überspringenden Funken wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt eines Spectralapparates geworfen, dessen Beobachtungsfernrohr eine photographische Schieberkasette enthielt. Die Linsen waren Flussspath-Quarzachromate von Zeiss; das Prisma bestand aus je einem rechts und einem links drehenden Quarzprisma von 30°.[1]) Zuerst wurde das Linienspectrum des Cadmiums und darauf unmittelbar darunter das Absorptionsspectrum der betreffenden Lösung, die sich vor dem Spalt in einem Quarztrog befand, photographirt. Aus den bekannten Wellenlängen der Cadmiumlinien liess sich leicht berechnen, an welchen Stellen des Spectrums die Absorption liegt. Durch Verändern der Dicke von 1—8 mm und Verdünnen der Lösung konnte man leicht einen Ueberblick über die Lagen der Maxima und Minima der Absorption gewinnen.

II. *Absorption im sichtbaren Theil.* Zur Bestimmung der Absorption im sichtbaren Theil des Spectrums diente ein gewöhnlicher Kirchhoff-Bunsen'scher Spectralapparat, der nach bekannten Methoden geaicht war.

III. *Absorption im Infraroth.* Die Absorption im Infraroth wurde nach zwei Methoden bestimmt, nämlich 1. nach dem phosphoro-photographischen Verfahren von Ed. Becquerel[2])

1) Da das Verfahren demnächst von J. Pauer ausführlich beschrieben werden wird, so muss diese kurze Skizze genügen. Vgl. übrigens H. Th. Simon, Wied. Ann. **53.** p. 542. 1894.

2) Ed. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) **6.** p. 314. 1843, **22.** p. 244. 1848; E. v. Lommel, Wied. Ann. **20.** p. 355. 1883.

und E. v. Lommel, und 2. nach dem bolometrischen. Die Methode von Becquerel hat den grossen Vorzug, dass sie unmittelbar einen Ueberblick über die Absorption gibt, indess eignet sie sich nur zu qualitativ-quantitativen Versuchen, auch gestattet sie nur, die Absorption bis ca. 1500 $\mu\mu$ zu verfolgen.

α) Versuche nach Becquerel's Verfahren. Die Anordnung des Versuches war die folgende: Das von einem Heliostaten kommende Licht fiel, nachdem es durch den Spalt gegangen war, auf eine Linse; von hier gelangten die Strahlen auf ein Prisma, durch das sie spectral zerlegt wurden, und schliesslich auf einen Schirm, auf dem Sidot'sche Blende möglichst gleichmässig aufgetragen war.[1])

Nachdem der Schirm belichtet und darauf eine Zeit lang den einzelnen Strahlen des Sonnenspectrums ausgesetzt worden war, konnte man deutlich drei Banden erkennen, deren Wellenlängen aus den Angaben von H. Becquerel[2]) bestimmt wurden. Hiernach wurde das Spectrum geaicht.

β) Das bolometrische Verfahren. Bei der Verwendung des Bolometers habe ich genau das von Snow[3]), Rubens[4]) u. A. ausgearbeitete Verfahren befolgt. Die Strahlen einer intensiven Lichtquelle (Linnemann'schen Zirkonbrenners) wurden durch eine Linse in der Spaltebene des Spectrometers vereinigt; dieselben wurden durch ein Prisma zerlegt und traten dann in das Ocular ein, das an Stelle des Fadenkreuzes den wärmeempfindlichen Widerstand eines Bolometers enthielt. Die Grösse der Strahlungsintensität im Roth und Ultraroth wurde durch die Galvanometerausschläge gemessen. Prisma und Linsen bestanden aus Glas, da es für meine Zwecke genügte, die Absorption bis zu 2 μ zu verfolgen. Anordnung und Fassung der Bolometerwiderstände war die bekannte; der Widerstand des belichteten Theiles war 5 Ω. Zur Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit wurde die von Ångström[5]), Rubens und Ritter[6]) beschriebene Anordnung benutzt; 1 mm Aus-

1) Sidot'sche Blende, bezogen von Dubosq in Paris.

2) H. Becquerel, Compt. rend. **96.** p. 1215. 1852; Ann. chim. phys. (5) **30.** p. 6. 1883; Beibl. **3.** p. 699. 1879.

3) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** p. 208. 1892.

4) Rubens, Wied. Ann. **40.** p. 62. 1890.

5) Ångström, Wied. Ann. **48.** p. 497. 1893.

6) Rubens u. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 62. 1890.

schlag entsprach 35 600° C. Für meine Zwecke war diese Empfindlichkeit vollständig ausreichend.

Für die Herstellung und Abgleichung der Widerstände für die beiden anderen Zweige der Wheatstone'schen Brücke wurde das von Snow[1]) beschriebene Verfahren benutzt; die Einzelheiten können daher hier übergangen werden.[2])

Auf einen Punkt, nämlich auf das Wandern des Galvanometermagnets, möchte ich noch mit ein paar Worten zurückkommen, da die Beseitigung desselben die Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit dem Bolometer bildet. Die meisten Beobachter erwähnen, dass schon nach $^1/_4$ Stunde, nachdem der Strom durch das Bolometer und die übrigen Widerstände hindurchgegangen, der Magnet eine constante Lage annimmt.

Ich habe dies niemals erreichen können, trotzdem ich meinen Apparat mehrfach auseinandergenommen und mit verschiedenen Widerständen wieder aufbaute. Nach vielen vergeblichen Versuchen zeigte es sich, dass die Nulllage erst constant wurde, als 12 Stunden lang der Strom durch das Bolometer geflossen war. Der Grund, weswegen mein Apparat sich so verschieden von den aller anderen Beobachter verhielt, habe ich nicht auffinden können.

IV. *Bestimmung der Fluorescenz.* Um die Wellenlängen des Fluorescenzspectrums zu bestimmen, wurde das von E. v. Lommel angegebene Verfahren benutzt. Die Strahlen einer Lichtquelle fielen streifend auf einen Trog mit dem fluorescirenden Körper. Gegenüber dem Trog stand der Spectralapparat. Auf diese Weise war jedes fremde Licht, namentlich das an den Glaswänden reflectirte, unschädlich gemacht.

1) Snow, Wied. Ann. **47.** p. 208. 1892.

2) Eine vorzügliche Zusammenstellung der bei bolometrischen Arbeiten bisher benutzten Verfahren hat A. Hupe: Bolometrische Arbeiten, Beilage zum Programm der Realschule zu Charlottenburg 1894 (Berlin, Mayer & Müller's Verlag) gegeben. Wegen der Einzelheiten des von mir benutzten Verfahrens sei auf diese Abhandlung sowie auf die Arbeiten von Ångström, Snow, Rubens, Paschen u. A. verwiesen.

Resultate.

A. Vergleich der Absorptionsspectra mit den theoretisch berechneten.

An verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen hat E. v. Lommel die Wellenlängen berechnet, welche gewisse fluorescirende Körper nach seiner Theorie absorbiren müssten. Ich habe gerade diese Substanzen gewählt; es sind dies Magdalaroth, Aesculin, Chininbisulfat, Chininsulfat und Fuchsin. Im Folgenden sind die Resultate der Beobachtungen mit den von der Theorie verlangten Absorptionsstreifen zusammengestellt.

Magdalaroth.

E. v. Lommel erklärt die Fluorescenz des Magdalaroths[1]) dadurch, „dass sein Molecül mit den Schwingungszahlen des Roth, Orange und Gelb von 620—550 $\mu\mu$ zu schwingen vermöge, dagegen nur in den nächst tieferen Octaven des Gelbgrünen, Grünen, Blauen und Violetten Strahlen, wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dass auch für das genannte Roth, Orange und Gelb noch die tiefere Octave mitklingt. Die Absorption erfolgt also im grössten Theil des Spectrums durch die nächst tiefere Octave, nur zwischen 620—550 $\mu\mu$ auch durch Einklang.

Durch jede absorbirte *einfache* Wellenbewegung, sei dieselbe roth oder grün oder violett, wird das Molecül in die nämliche, ihm eigenthümliche, zusammengesetzte schwingende Bewegung versetzt oder darin bestärkt, und zwar am lebhaftesten durch die Wellen, welche am vollkommensten absorbirt werden. Da von den sichtbaren Strahlen das Roth, Orange und Gelb zu den Eigentönen des Molecüls gehören, so wird es, lebhaft bewegt, in einer aus diesen Farben gemischten Farbe fluoresciren, während die ebenfalls mitklingenden tieferen Octaven als zum unsichtbaren infrarothen Theil des Spectrums gehörig für unser Auge unvernehmbar bleiben. Die Maxima der Fluorescenz müssen auf die nämlichen Theile des Spectrums fallen, in welchen Maxima der Absorption auftreten, also in unserem Fall das Hauptmaximum in den Bereich der selbst

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 34—35. 1871.

in verdünnter Lösung stark absorbirten gelbgrünen Strahlen, ein zweites weniger ausgeprägtes Maximum zwischen *E* und *b*".“

Die Theorie verlangt also Absorption zwischen 620—550 $\mu\mu$ und ca. 1100—840 $\mu\mu$. Der Versuch ergab: 0,02 proc. Lösung, Absorption zwischen 590—490 $\mu\mu$; zwischen 490—460 $\mu\mu$ war sie beinahe durchsichtig, darauf wieder starke Absorption; 0,01 proc. Lösung, Absorption zwischen 585—530 $\mu\mu$, von 530—440 $\mu\mu$ an schwache Absorption, darauf wieder vollständige Dunkelheit. Zwischen 2000—620 $\mu\mu$ konnte ich entgegen der Theorie keine Absorption constatiren.

In betreff des Fluorescenzspectrums und der genauen Curve der Absorption verweise ich auf die Abhandlungen von v. Lommel, Hagenbach und Stenger, mit denen im allgemeinen meine Messungen übereinstimmen.

Aesculin.

Nach E. v. Lommel[1]) „werden die ultravioletten Strahlen direct absorbirt, ferner noch Strahlen, welche dem unsichtbaren, infrarothen Theil des Spectrums angehören. Diese infrarothen Schwingungen wirken mit jenen dunkelblauen, violetten und ultravioletten Schwingungen zusammen und erzeugen Combinationsschwingungen. Die Schwingungszahlen[2]) jener direct absorbirten brechbaren Strahlen seien etwa zwischen 725 und 1100 Billionen pro Secunde enthalten, die der im Molecül erregten ultrarothen Schwingungen zwischen 370 und 400 Billionen, so werden die daraus hervorgehenden Differenztöne das Bereich von 325—730 Billionen umfassen, d. h. das von dem Molecül ausstrahlende Fluorescenzlicht wird nebst ultrarothen Strahlen alle Farben des sichtbaren Spectrums aufweisen“.

Aus meinen Photographien (stärkste Concentration 0,05 Proc. und 8 mm Schichtdicke) ergiebt sich folgendes Bild von der Absorption. Die Absorption beginnt bei ca. 410 $\mu\mu$, erreicht ein Maximum bei ca. 361 $\mu\mu$, fällt darauf, bis sie bei ca. 257 ein Minimum erreicht, um darauf wieder zu steigen. Das Fluorescenzspectrum erstreckt sich von ca. 650—425 $\mu\mu$; es

1) E. v. Lommel, l. c. p. 39. 1871.
2) E. v. Lommel, l. c. p. 41. 1871.

besitzt entsprechend den beiden Absorptionsmaxima zwei Fluorescenzmaxima, welche bei ca. 525 und 450 $\mu\mu$ liegen.

Eine Absorption im Infraroth fand nicht statt, während die Theorie, wie schon erwähnt, eine solche zwischen 370 und 400 Billionen verlangt. Es lässt sich also in diesem Fall die Fluorescenz nicht auf „Differenztöne“ zurückführen.

Zu dem gleichen Resultat ist früher Wesendonck[1]) gelangt nach Versuchen über die Absorption von Aesculinlösungen nach der phosphorophotographischen Methode.

Chininbisulfat.

Hr. v. Lommel hat die Wellenlängen, welche nach seiner Theorie das Chininbisulfat absorbiren müsste, nicht berechnet; da aber auch bei diesem Körper die Fluorescenz durch Differenztöne zu Stande kommen soll und die Absorption der des Aesculins sehr ähnlich ist, so müsste auch die Absorption im Infraroth ungefähr die Wellen umfassen, welche das Aesculin absorbiren sollte, nämlich die mit den Schwingungszahlen 725—1100 Billionen in der Secunde.

Das Chininbisulfat (höchste Concentration 0,1 Proc. in 8 mm Schichtdicke) absorbirt von 400 $\mu\mu$ an, das Maximum liegt zwischen 340—326 $\mu\mu$; von 298—259 $\mu\mu$ ist die Lösung ziemlich durchlässig, das weitere Ultraviolett wurde vollkommen absorbirt. Das Chininbisulfat besitzt also zwei Absorptionsmaxima. Im Infraroth wurde dagegen nichts absorbirt.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum zeigt das Fluorescenzlicht zwei durch ein sehr schwaches Minimum getrennte Maxima. Der Anfang desselben liegt bei 550 $\mu\mu$, das Minimum bei 525 $\mu\mu$; das nächste Maximum bei 460 $\mu\mu$, das Ende bei 420 $\mu\mu$.

Da, wie schon erwähnt, im Infraroth keine Absorption stattfindet, so versagt auch bei diesem Körper v. Lommel's Theorie.

Chininsulfat.

Die Absorption beginnt bei 362 $\mu\mu$, steigt bis zu einem wenig ausgesprochenen Maximum bei 328 $\mu\mu$, und fällt darauf wieder; von 250 wird selbst von sehr verdünnten Lösungen

1) Wesendonck, Wied. Ann. 23. p. 548. 1884.

alles weggenommen. Im Infraroth fand keine Absorption statt. Die Absorption unterscheidet sich also von der des Chininbisulfats hauptsächtlich dadurch, dass sie mehr nach dem Ultraviolett gerückt ist.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum ist das Fluorescenzlicht sehr viel violetter als das des Chininbisulfats. Eine genaue Messung desselben war mir wegen der Lichtschwäche nicht möglich; ich verzichte daher darauf, meine Zahlen anzugeben.

Jedenfalls lässt sich aus dem Beobachtungsmaterial der Schluss ziehen, dass auch bei dieser Substanz die Fluorescenz nicht durch „Differenztöne" zu Stande kommt.

B. Vergleich des Fluorescenzspectrums mit dem theoretisch berechneten.

Fuchsin.

Während die obigen Körper alle fluoresciren, zeigt die grosse Mehrzahl der im sichtbaren Theil des Spectrums absorbirenden Körper keine Fluorescenz. Aus Lommel's Theorie lassen sich zwei Gründe dafür anführen, dass ein absorbirender Körper kein Licht emittirt; entweder absorbirt er die leuchtenden Strahlen nur durch die nächst tiefere Octave, dagegen keine durch Einklang und besitzt infolge dessen auch nicht die Fähigkeit, leuchtende Schwingungen auszusenden, oder die Dämpfung, welche das Molecül durch irgend welche Ursachen in der Lösung erleidet, ist so gross, dass das Fluorescenzspectrum im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht direct wahrnehmbar ist. Für das Fuchsin, welches in wässriger Lösung bekanntlich nicht fluorescirt, hat v. Lommel[1]) die erste Annahme gemacht. Ich habe beide auf ihre Richtigkeit hin geprüft.

Das Fuchsin besitzt in sehr verdünnter Lösung einen Absorptionsstreif zwischen 515—555 $\mu\mu$, es absorbirt also hauptsächlich das Grün. Im Infraroth findet keine Absorption statt; es absorbirt also jedenfalls das Fuchsin durch Einklang, und wird daher die erste Annahme v. Lommel's durch den Versuch nicht bestätigt.

1) E. v. Lommel, l. c. p. 35. 1871.

Um eine eventuelle Fluorescenz im Infraroth nachzuweisen, wurde ein Linnemannbrenner so aufgestellt, dass seine Strahlen einen mit Wasser gefüllten Trog streiften. Vor den Trog wurde eine Linse gebracht, in deren Brennpunkt sich das Bolometer befand. Nach Entfernung eines Schirms, der das diffus reflectirte Licht von dem Bolometer abhielt, zeigte die Galvanometernadel einen Ausschlug. Nachdem etwas Fuchsin in dem Wasser gelöst war, zeigte das Galvanometer dieselbe Ablenkung wie vorher. Dass man in der That auf diese Weise eine Fluorescenz nachweisen kann, beweisen Versuche mit Magdalaroth, die genau in der eben angegebenen Weise angestellt waren. Die Differenz der Ausschläge, nachdem der Trog einmal mit Wasser, das andere Mal mit Magdalaroth gefüllt war, betrug 10 mm.

Es lässt sich allerdings gegen diese Versuche der Einwand erheben, dass das Fluorescenzlicht des Fuchsins im Infraroth nicht sehr intensiv gewesen sei, sodass eine Einwirkung auf das Bolometer nicht stattfinden konnte. Dies wird jedoch durch die auf p. 11 beschriebenen Versuche widerlegt, aus denen hervorgeht, dass die Fluorescenz des Fuchsins unter bestimmten Verhältnissen sehr intensiv werden kann und stets nur die Farben Gelb mit einer Spur Roth umfasst, sodass es ausgeschlossen erscheint, dass die Fluorescenz auch im Infraroth liegen kann.

C. Vergleichung der mittels der Lommel'schen Theorie berechneten Dämpfung mit der experimentell gefundenen.

Während E. v. Lommel[1]) und später Jaumann[2]), Garbasso[3]) u. A. die Dämpfung herangezogen haben, hauptsächlich um die Verbreiterung der Spectrallinien, das continuirliche Spectrum und die sogenannte multiple Resonanz bei electrischen Schwingungen zu erklären, haben andere Forscher wie E. Wiedemann[4]) und O. Knoblauch[5]) den Einfluss der Däm-

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 741. 1895.

2) Jaumann, Wied. Ann. **53.** p. 832. 1894; **54.** p. 178. 1895.

3) Garbasso, Atti R. Acc. delle Scienze Torino **30.** p. 100—106. 1895.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **38.** p. 177. 1889.

5) O. Knoblauch, Wied. Ann, **54.** p. 195. 1896.

pfung auf die Intensität des Fluorescenzlichtes in erhöhtem Maasse in Betracht gezogen. Es fragt sich nun, ob die aus den Theorien von v. Lommel berechneten Dämpfungen übereinstimmen mit den Dämpfungsconstanten, die man aus der Dauer des Nachleuchtens nach Entfernung der erregenden Ursache, d. h. aus der Phosphorescenz ermitteln kann.

Da nach v. Lommel bei den Fluorescenzen „erster Art" die dunkelste Stelle im Absorptionsspectrum die Lage der ungedämpften Eigenschwingung der fluorescirenden Substanzen angiebt und das Fluorescenzlicht die zu dieser Absorption gehörige gedämpfte Lichtemission ist, so braucht man nach ihm, um die Dämpfungsconstante dieser Körper zu berechnen, nur die Schwingungszahlen oder die Wellenlängen einerseits des Absorptionsmaximums, andererseits des Intensitätsmaximums im Spectrum des Fluorescenzlichtes zu ermitteln.

Die so berechnete Dämpfungsconstante, welche die Reciproke der Zeit ist, bis zu der die Intensität auf $1/e$ herabsinkt, muss übereinstimmen mit der aus der Dauer des Nachleuchtens ermittelten.

Um dies zu prüfen, habe ich, da keine Substanz in flüssiger Lösung Phosphorescenz zeigt, die fluorescirenden Körper nach dem Vorgang von E. Wiedemann[1]) durch Eintrocknenlassen in Gelatine zum Nachleuchten gebracht. Auch bei den so dargestellten festen Lösungen kann man aus den Absorptions- und Fluorescenzmaxima nach der v. Lommel'schen Theorie die Dämpfung berechnen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie E. v. Lommel[2]) angegeben hat. Zur Berechnung der Dämpfungsconstanten k habe ich die jüngst abgeleitete Formel von v. Lommel[3]) benutzt:

$$k = \frac{\pi v}{\lambda^2 \lambda_1} \sqrt{(\lambda_1^2 + 3\lambda_0^2)(\lambda_1^2 - \lambda_0^2)},$$

hier bedeuten λ_0 die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, λ_1 die des Fluorescenzmaximums und schliesslich v die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 446. 1888.
2) Vgl. E. Linhardt, Diss. Erlangen p. 8. 1882.
3) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 744. 1895.

	λ_1	λ_0	$k = 10^{13} . \sec^{-1} x$
Naphtalinroth in Wasser	0,000593	0,000571	89,8
Naphtalinroth in Gelatine	0,000608	0,000580[1])	94,5
Purpurin in Aether	0.000544	0.000522	102,7
Purpurin in Alaun	0.000572	0,000546	104,2
Purpurin in Gelatine	0,000593	0,000550	106,2
Eosin in Wasser	0,000543	0,000518	110,5
Eosin in Gelatine	0,000550	0,000522	112,1
Fluoresceïn in Wasser	0,000517	0,000495	111,2
Fluoresceïn in Gelatine	0,000519	0,000494	114,4
Uranglas	0,000535	0,000497	143,0

Sämmtliche Gelatinepräparate leuchteten ziemlich lange nach, ungefähr $^1/_2$ bis 1 Sec.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die berechneten Dämpfungsconstanten sowohl in wässriger, als auch in Gelatinelösung von gleicher Grössenordnung oder mit anderen Worten, die Intensität des Phosphorescenzlichtes müsste der Theorie nach in beiden Fällen gleich schnell auf 0 herabsinken. Dies ist jedoch, wie die Versuche ergaben, nicht der Fall; denn in wässriger Lösung zeigte keins der untersuchten Präparate ein Nachleuchten, während dasselbe in fester Lösung ziemlich lange anhielt.

Da nun aus meinen Versuchen über die Fluorescenz von festen Lösungen (p. 11) hervorgeht, dass in den meisten Fällen das Lösungsmittel nur auf die *Intensität* des Fluorescenzlichtes von Einfluss ist und nur in geringem Grade das Luminescenzlicht selbst verändert, so liegt es nahe, anzunehmen, dass die von E. v. Lommel berechnete Dämpfung im wesentlichen nur von Vorgängen innerhalb des Molecüls herrührt und kaum in Zusammenhang steht mit der intermolecularen Dämpfung, welche für die Phosphorescenz von besonderer Wichtigkeit ist.

Schluss.

Aus den obigen Versuchen folgt, dass bei den untersuchten Körpern die Absorptions- und Fluorescenzspectra nicht die Lage haben, wie sie die v. Lommel'sche Theorie verlangt, und ferner, dass auch die theoretisch berechneten Dämpfungsconstanten nicht mit den experimentell gefundenen überein-

1) Fluorescenz war nicht sehr intensiv.

stimmen. Es scheint also die Auffassung v. Lommel's, nach der die Fluorescenz durch Resonanz- und Differenzschwingungen zu Stande kommen soll, nicht ohne weiteres durch den Versuch bestätigt zu werden. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, dass die in so scharfsinniger Weise von E. v. Lommel herbeigezogenenen Analogien zwischen akustischen und optischen Phänomenen nicht in allen Punkten ausreichend sind. Gleichwohl enthalten die Abhandlungen von v. Lommel eine solche Fülle von richtigen Gedanken, dass ihr Studium auf jeden äusserst anregend wirkt. Hat doch gerade in jüngster Zeit der von v. Lommel zuerst in die Lehre vom Leuchten eingeführte Gedanke, dass die Molecüle beim Schwingen eine Dämpfung erleiden, die schönsten Früchte gezeitigt, sodass die Vermuthung naheliegt, dass dieser Begriff von fundamentaler Bedeutung für alle Luminescenzerscheinungen ist.